

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/004951

International filing date: 18 March 2005 (18.03.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2004-090349
Filing date: 25 March 2004 (25.03.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 28 April 2005 (28.04.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 Date of Application: 2004年 3月25日

出願番号 Application Number: 特願2004-090349

パリ条約による外国への出願に用いる優先権の主張の基礎となる出願の国コードと出願番号

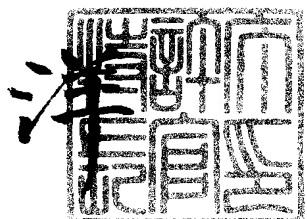
The country code and number of your priority application, to be used for filing abroad under the Paris Convention, is

出願人 Applicant(s): 田中貴金属工業株式会社

2005年 4月13日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小川



【書類名】 特許願
【整理番号】 TK0392-P
【提出日】 平成16年 3月 25日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 B01J 23/00
【発明者】
【住所又は居所】 神奈川県平塚市新町 2番 7 3号 田中貴金属工業株式会社技術開発センター内
【氏名】 齋藤 昌幸
【発明者】
【住所又は居所】 神奈川県平塚市新町 2番 7 3号 田中貴金属工業株式会社技術開発センター内
【氏名】 寒江 威元
【特許出願人】
【識別番号】 000217228
【氏名又は名称】 田中貴金属工業株式会社
【代理人】
【識別番号】 100111774
【弁理士】
【氏名又は名称】 田中 大輔
【手数料の表示】
【予納台帳番号】 079718
【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
【物件名】 特許請求の範囲 1
【物件名】 明細書 1
【物件名】 図面 1
【物件名】 要約書 1

【書類名】特許請求の範囲

【請求項 1】

1種又は2種以上の金属酸化物からなる多孔質担体に、1種又は2種以上の触媒金属粒子を担持してなる触媒において、

前記多孔質担体は、希土類酸化物を含む酸化物からなり、

前記触媒金属粒子は、原子数10～50000の1種又は2種以上の遷移金属又は遷移金属酸化物からなることを特徴とする触媒。

【請求項 2】

触媒金属粒子は、酸化雰囲気において厚さ1～5原子の単層又は複数層の状態で担持されている請求項1記載の触媒。

【請求項 3】

担体上の触媒金属粒子の少なくとも1つが希土類元素と遷移金属元素との複合酸化物からなる請求項2記載の触媒。

【請求項 4】

請求項2又は請求項3記載の触媒を還元することにより形成され、粒子径1～10nmの粒状の触媒金属粒子が多孔質担体上に担持されてなる触媒。

【請求項 5】

多孔質担体は、15～100重量%の希土類酸化物を含む請求項1～請求項4のいずれか1項に記載の触媒。

【請求項 6】

多孔質担体は、触媒全体に対する触媒金属担持量1重量%あたり10～250m²/gの比表面積を有する請求項1～請求項5のいずれか1項に記載の触媒。

【請求項 7】

1種又は2種以上の遷移金属は、白金、パラジウム、ロジウム、ルテニウム、銀、金、イリジウムの少なくともいずれかである請求項1～請求項6のいずれか1項に記載の触媒。

【請求項 8】

多孔質担体を構成する酸化物は、セリア、セリアージルコニア、セリアージルコニア－イットリア、セリア－ランタン－ジルコニアのいずれかである請求項1～請求項7のいずれか1項に記載の触媒。

【書類名】明細書

【発明の名称】触媒

【技術分野】

【0001】

本発明は、触媒に関する。特に、触媒粒子として遷移金属を担持する触媒に関する。

【背景技術】

【0002】

触媒は多くの分野で使用されており、化合物合成反応、燃料電池反応等の反応促進の他、自動車排ガスの浄化等広く各種の分野で使用されている。これまで使用されている触媒は、多くはアルミナ、シリカ等の酸化物やカーボンといった多孔質体を担体とし、これに白金、パラジウム、ロジウム等の貴金属を担持したものである。また、最近では、活性の向上を目的として複数の貴金属が担持された多元系触媒が一般的になりつつある。更に、担体に関しても、自動車排ガス処理用触媒では、最近、排ガス雰囲気の雰囲気変動を緩和するために、酸素吸収放出能を持つセリアや、セリアの酸素吸収放出能及び耐熱性を向上させたセリアージルコニア固溶体を添加する担体が用いられている。

【0003】

これらの触媒は、通常、多孔質酸化物担体にジニトロジアンミン白金、塩化白金酸、硝酸ロジウムといった金属塩溶液を含浸し、還元雰囲気中で焼成することにより製造されており、また、多元系触媒についても、担持する複数の金属塩溶液を作成し、これに担体を混合して複数の金属イオンを担体上に吸着させた後、乾燥・焼成して製造される。これらの製法により製造される触媒では、金属塩溶液を含浸させる際には原子状の金属単粒子が担体上に吸着し、その後の熱処理により原子状金属が移動・凝集して触媒粒子を形成している。

【特許文献1】特開昭60-50491号公報

【特許文献2】特開昭63-116741号公報

【0004】

ところで、触媒が使用される環境は最近になってより苛酷なものとなっている。例えば、排ガス浄化触媒においては、地球環境保護を背景とする排ガス規制の強化により触媒の設置位置をよりエンジンに近づけてマニホールド直下に設置することが検討されている。この場合、自動車の高速走行時においては排ガス温度が800°C以上と高温となる。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

従って、高温雰囲気下でも高活性を長期間維持することのできる触媒が求められるが、従来の触媒はこの要求に十分応えられるものではない。即ち、従来の触媒では、高温雰囲気下において触媒粒子が担体による拘束を解かれて移動可能であり、移動した触媒粒子が他の触媒粒子と接触・凝集し、粗大化するため触媒全体の活性が低下するからである。特に、従来から多孔質担体として用いられているアルミナ、シリカ等は、触媒金属に対する拘束力が低く、触媒使用時の熱による触媒金属が移動を許容し易く、活性の維持が困難となっている。

【0006】

また、触媒の分野においては常に活性向上の要求がある。この点、従来の触媒の中には高活性の触媒も数多くあるが、それらを超えたより高い活性の触媒の開発への要請は高い。

【0007】

本発明は以上のような背景のもとになされたものであり、高活性であり、高温環境下においてもその活性を長期間維持できる触媒を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明者等は、上記課題を解決すべく次の2つの方向から検討を行った。

【0009】

第1の手段としては、触媒粒子の担持状態の改善である。上記した従来の触媒では、原子状金属を触媒粒子の前駆体とし、これを担体上で加熱して凝集させて触媒粒子とするが、本発明者等は、触媒金属粒子を担持する際に好ましい原子数で集合するクラスター状の金属粒子を担持させたものが好ましいと考えた。これは、従来の触媒では、担持後の加熱によって触媒粒子を凝集させてもこれを好ましい原子数にまで凝集させることは困難であり、活性の改善には限界があることによる。

【0010】

第2の手段は、好適な担体の選定である。従来の触媒で一般に用いられているアルミナ等の酸化物は、触媒金属として用いられる遷移金属に対する相互作用が弱く、担持後も比較的容易に触媒金属を移動させる傾向がある。そこで、本発明者等は、遷移金属に対して相互作用が大きく拘束力の強い多孔質酸化物を担体として用いることで、高温下であっても触媒金属の移動を抑制し、触媒粒子の粗大化、触媒の失活を抑えることができると思った。

【0011】

本発明者等は、以上の2方向からの検討を行ったところ、その過程で希土類酸化物を含む担体を用い、これにクラスター状の触媒金属粒子を担持させたとき、触媒粒子の状態がこれまでの触媒における触媒粒子とは異なる状態を示し、極めて高い活性を示すことを見出し本発明に想到した。

【0012】

本発明に係る触媒は、1種又は2種以上の金属酸化物からなる多孔質担体に、1種又は2種以上の触媒金属粒子を担持してなる触媒において、前記多孔質担体は、希土類酸化物を含む酸化物からなり、前記触媒金属粒子は、原子数10～50000の1種又は2種以上の遷移金属又は遷移金属酸化物からなることを特徴とする触媒である。

【0013】

本発明の特徴は、原子数10～50000のクラスター状の触媒金属粒子が担持されていること、及び、希土類金属の酸化物を含む多孔質担体を適用する点にある。そして、本発明に係る触媒では、クラスター状金属粒子の担持直後の状態、その後に熱処理を施した場合、使用時の高温環境下、さらにこれを還元雰囲気下に晒した場合、の各場面で特異的な挙動を示し、それぞれが好ましい触媒特性を示す。以下、本発明にかかる触媒の形態に關し詳細に説明する。

【0014】

図1は、本発明に係る触媒のクラスター状の触媒金属粒子の担持直後から、雰囲気の変動に応じた形態の変化を示す図である。この図1において、(a)はクラスター状の触媒粒子金属が多孔質担体に担持された直後の状態を示す図である。この状態の触媒は、触媒金属粒子が略球状の凝集粒子として担体上に存在する。この触媒は、触媒粒子と担体との相互作用はさほど強くないが、触媒粒子はクラスター状の凝集粒子として形成されているので触媒活性は高い。尚、この状態では触媒粒子は立体的であり、TEM等の観察手段で認識可能である。

【0015】

この触媒が酸化雰囲気においては、図1(b)のような状態となる。この形態を採る環境は、例えば、担体に触媒粒子を担持した後、空气中で400～500℃程度の温度で焼成処理をした場合や、かかる温度で触媒を使用した場合、或いは、800℃以上の高温環境中で短時間加熱された場合等である。この状態の触媒においては、触媒粒子は平面状の凝集体へと展開する。この触媒粒子は、原子数1～5程度の単層又は複数層を構成しているが、クラスター状であることに変わりはないため触媒活性が高い。そして、かかる状態の触媒粒子が担持された触媒は、触媒粒子が担体との強い相互作用により固定されているので、触媒粒子が移動し難く最も耐久性に優れ、その高活性を維持することができる。また、この状態の触媒粒子は、酸化雰囲気で形成されるため、希土類元素と遷移金属元素との複合酸化物を形成する場合がある。

【0016】

図1(b)の状態の触媒が高温で長時間加熱された場合、例えば、800℃以上の高温で長時間加熱される場合、触媒粒子の形態は変化しないものの希土類元素と遷移金属元素との複合酸化物の割合が高くなる(図1(c))。この状態の触媒は、触媒粒子の複合酸化物への変化に伴い活性はわずかに低下する。但し、活性の低下が見られたとしても、従来の触媒よりも高活性であり、また、担体との強い相互作用により移動しにくい状態は維持されており、活性の維持には優れ、触媒としての機能としては好ましいものである。尚、上記(b)(c)の状態の触媒の触媒粒子は、厚さが1~5原子程度であることから、高解像度のTEMを用いても観察することはできないが、触媒表面の元素分析(定性分析)によりその存在の検出自体は可能である。

【0017】

そして、上記(b)又は(c)の状態の触媒が還元雰囲気下に晒されるとき、担体上の触媒粒子はその形態を変化させ、直径1~10nmの略球状の形態へと変化する(図1(d))。一度平面状となった触媒粒子が、還元雰囲気下でかかる形態の変化が生じさせる要因については、その理由は定かでないが、担体・貴金属共に還元され両者の間の親和力が弱まるためと考えられる。この状態の触媒は、形態こそ図1(a)の状態と類似するものの、触媒粒子と担体との相互作用が強く、また、触媒活性も高い状態に維持されており特性は異なるものである。

【0018】

以上、本発明に係る触媒において見られる触媒粒子の形態の変化について説明したが、かかる変化は担体として希土類酸化物を含む多孔質酸化物を用い、かつ、クラスター状の遷移金属を直接担持する場合にのみみられる現象である。この点、従来の原子状金属を担持する触媒では、図2のように原子状の触媒金属粒子が孤立して担持されているため(図2(a))、酸化雰囲気中においては酸化状態こそ本発明と類似した状態にあると思われるが、図1(b)のように平面的に展開することもなく、また、クラスター状ではないことから触媒活性は低くなる。

【0019】

ここで、触媒粒子を構成する遷移金属は、触媒粒子として機能するものであり、好ましいものとして、白金、パラジウム、ロジウム、イリジウム、金、銀、ルテニウム、オスミウムが好ましい。触媒粒子には、これらの遷移金属が1種類のみ含まれても良いが、2以上の金属を含んでいても良い。

【0020】

本発明において適用される担体は、セリアを含む多孔質金属酸化物でありセリアのみからなるものでも良いが、アルミナ、シリカ等の他の金属酸化物と混合された状態でも良い。特に、セリアにジルコニア、イットリアが混合されたセリアージルコニア混合酸化物、セリアージルコニア-イットリア混合酸化物といった希土類金属酸化物の混合体は担体の耐熱向上の観点からみて好ましい担体となる。尚、この多孔質担体中の希土類酸化物の含有量は、15~100重量%のものが好ましい。

【0021】

また、本発明者等によれば、本発明に係る触媒の特性は担体となる酸化物の比表面積に大きく依存する。本発明において酸化物担体は、触媒全体に対する触媒金属担持量1重量%あたり $10\sim250\text{m}^2/\text{g}$ としたものが好ましい。担体上の触媒金属粒子が上記のような特異な形態をとるのは、担体表面に存在する希土類と担体表面に担持された貴金属との間に働く相互作用によるものである。従って、担体の表面積が小さい場合、全ての触媒金属粒子へその作用を及ぼすことができない。例えば、表面積が $5\text{m}^2/\text{g}$ の担体に白金を1重量%担持した場合、0.5重量%分の白金は上記図1(b)の構造や(c)の構造の触媒粒子を形成するが、残りの白金についてはセリウムとの相互作用は生じず、使用時において上記図1(b)の構造や(c)構造を経由することなく凝集体となってしまう。比表面積の下限を設定するのはこのような理由による。また、上限については、かかる表面積の大きい担体は作成が困難であることによる。尚、触媒金属の担持量としては、触媒

全体に対して0.5～5重量%とするのが好ましい。

【0022】

次に、本発明に係る触媒の製造方法について説明する。本発明は、担体への触媒粒子の担持の段階で触媒粒子は原子数10～50000のクラスター状の凝集体を形成している必要がある。かかるクラスター状金属粒子の取扱のためには、従来、金属コロイドの利用が考えられる。本発明に係る触媒も、この金属コロイドを適用することにより製造可能である。また、簡便にクラスター状金属粒子を担体に担持させる方法として、担持させる遷移金属の金属塩と、有機物と、多孔質担体とを水等の溶媒に分散させ、担体上に遷移金属イオンと有機物とからなる複合錯体を吸着させた後、多孔質担体に還元処理を行なう方法も好ましいものである。

【0023】

この方法において複合錯体を構成するための有機物は、遷移金属イオンに対し、物理的吸着又は化学結合が可能な有機化合物であり、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリエチレンイミン、ポリアリルアミン、ポリビニルピロリドン、ポリビニルアルコール、ポリ(N-カルボキシメチル)エチレンイミン、ポリ(N,N-ジカルボキシメチル)アリルアミン、又はこれらを少なくとも1つを含む共重合体、ポリアミノ酸、多糖類が適用できる。

【0024】

また、遷移金属の金属塩としては、ヘキサクロロ酸塩、ジニトロジアンミン塩、ジニトロジアンミン硝酸塩、塩化物、硝酸塩、酢酸塩、乳酸塩が適用できる。尚、2種以上の遷移金属からなる触媒粒子を担持させるためには、目的となる複数種の金属塩を溶媒に分散させることで可能となる。

【0025】

複合錯体吸着後の還元処理は、担体を混合した溶液に還元剤を添加するのが好ましい。還元剤としては、水素、ギ酸、エタノール、メタノール、プロパノール、ブタノール、ホルムアルデヒド、水素化ホウ素ナトリウム、ヒドラジン、ジメチルアミンボラン、トリメチルアミンボランが適用できる。

【発明の効果】

【0026】

以上述べたように、本発明に係る触媒は、セリア含有酸化物からなる多孔質担体を用い、更に、触媒粒子の粒径(原子数)をその形成時に調整させてなる触媒である。本発明に係る触媒は、高い反応活性を発揮すると共に、長時間使用に伴う触媒粒子の粗大化が抑制されており高い耐久性を有する。

【0027】

また、本発明に係る触媒は、使用後(酸化雰囲気下)、還元雰囲気にさらすことでその形態を変化させると共に触媒機能が再生する。従って、本発明に係る触媒の使用方法としては、使用後の触媒を還元雰囲気下で加熱処理する還元処理を行うことで触媒機能を再生させて再利用することが可能である。

【0028】

そして、本発明に係る触媒は、一般的なガソリンエンジン用触媒に加えて、ディーゼルエンジン用触媒、リーンバーンエンジン用触媒に有用である。特にガソリンエンジンの場合は、リッチ雰囲気とリーン雰囲気が極めて短い時間で周期的に繰り返すため、消耗と再生をくり返しつつ、製造直後とほぼ変わらぬ触媒活性を長時間発揮する事が出来る。また、リーンバーンエンジンでも周期的にリッチガスがスパイクとして触媒へ送られている事から、エンジン運転時において還元による再生効果が期待でき、消耗と再生とを繰り返しつつ長期間の使用が可能である。

【発明を実施するための最良の形態】

【0029】

以下、本発明の好適な実施形態を比較例と共に説明する。

【0030】

実施例1 (Pt/CZO触媒)

ジニトロジアンミン白金硝酸溶液22.01g (Pt濃度4.54wt%) を蒸留水にて100mLにメスアップして金属塩溶液を製造した。一方、平均分子量50000のポリエチレンイミン(PEI)2.21gを蒸留水にて100mLにメスアップした。そして、金属塩溶液10mLと、PEI溶液4mLとを混合して攪拌した後、この混合溶液を10gのCZOが分散した溶液に滴下し、pH10になるまでアンモニアを滴下し、CZO担体上に複合錯体を吸着させた。尚、このCZO担体の表面積は67m²/gであり、セリウム濃度は40mol%である。

【0031】

次に、この担体が分散する分散液を70℃に加熱し、2.5wt%ヒドラジン水溶液30mLを1時間かけて滴下し、70℃に保持して2時間攪拌することでPtを還元した。その後、分散液をろ過し、得られた粉末を110℃で一晩乾燥させた後、空気中で450℃で2時間焼成することでPt/CZO触媒を得た。110℃で乾燥後の触媒をTEMで観察したところ、約3nmのPt粒子の存在が確認できた。

【0032】

実施例2 (Pt/Pd/CZO触媒)

ジニトロジアンミン白金硝酸溶液17.84g (Pt濃度4.54wt%) とジ硝酸パラジウム硝酸溶液4.32g (Pd濃度4.40wt%) とを混合し、これを蒸留水で100mLにメスアップし金属塩溶液とした。そして、この貴金属塩溶液10mLに実施例1と同様のPEI溶液を添加し、その他を実施例1と同様の工程によりPt/Pd/CZO触媒を得た。また、ここでも乾燥後の触媒をTEMで観察したところ、約3nmの粒子の存在が確認でき、EDXによる分析を行ったところ、单一粒子内にPt及びPdの存在が確認できた。

【0033】

実施例3 (Pt/Rh/CZO触媒)

ジニトロジアンミン白金硝酸溶液18.06g (Pt濃度4.54wt%) と硝酸ロジウム溶液1.81g (Rh濃度10.0wt%) とを混合し、これを蒸留水で100mLにメスアップし金属塩溶液とした。そして、この貴金属塩溶液10mLに実施例1と同様のPEI溶液を添加し、その他を実施例1と同様の工程によりPt/Rh/CZO触媒を得た。また、ここでも乾燥後の触媒をTEMで観察したところ、約3nmの粒子の存在が確認でき、EDXによる分析を行ったところ、单一粒子内にPt及びRhの存在が確認できた。

【0034】

実施例4 (Pt/CZO触媒(粒径5nm))

実施例1において、分子量50000のポリエチレンイミンに替えて、分子量20000のポリエチレンイミン2.21gを100mLにメスアップした溶液を用いた以外は実施例1と同様の操作を行い、Pt/CZO触媒を製造した。この実施例は、実施例1より触媒粒子(白金)の粒径が大きな触媒を製造するものである。

【0035】

実施例5 (Pt/CZO触媒(粒径1nm))

実施例1において、分子量50000のポリエチレンイミンに替えて、分子量5000のポリエチレンイミン2.21gを100mLにメスアップした溶液を用いた以外は実施例1と同様の操作を行い、Pt/CZO触媒を製造した。この実施例は、実施例1より触媒粒子(白金)の粒径が小さい触媒を製造するものである。

【0036】

比較例1 (Pt/CZO(原子状担持))

10gのCZOを30mLの水に分散させた分散液に、ジニトロジアンミン白金硝酸溶液2.20g (Pt濃度4.54wt%) を滴下した後、30分攪拌することで担体上にジニトロジアンミン白金を吸着させた。その後、分散液をろ過し、得られた粉末を110℃にて一晩乾燥した後、空気中450℃にて2時間焼成する事でPt/CZO触媒を得た

【0037】

比較例2 (Pt/Pd/CZO (原子状担持))

比較例1において、CZO分散液に滴下する金属塩溶液を、ジニトロジアンミン白金硝酸溶液1.78g (Pt濃度4.54wt%)、硝酸パラジウム溶液0.43g (Pd濃度4.4wt%)に替え、その他は比較例1と同様にしてPt/Pd/CZO触媒を得た。

【0038】

比較例3 (Pt/Rh/CZO (原子状担持))

比較例1において、CZO分散液に滴下する金属塩溶液を、ジニトロジアンミン白金硝酸溶液1.81g (Pt濃度4.54wt%)、硝酸ロジウム水溶液0.181g (Rh濃度10wt%)に替え、その他は比較例1と同様にしてPt/Rh/CZO触媒を得た。

【0039】

比較例4 (Pt/Al₂O₃ (原子状担持))

比較例1において、担体をアルミナ10gに替えた以外は比較例1と同様にしてPt/Al₂O₃触媒を得た。

【0040】

比較例5 (Pt/Rh/Al₂O₃ (原子状担持))

比較例2において、担体をアルミナ10gに替えた以外は比較例2と同様にしてPt/Rh/Al₂O₃触媒を得た。

【0041】

比較例6 (Pt/SiO₂ (原子状担持))

比較例1において、担体をシリカ10gに替えた以外は比較例1と同様にしてPt/SiO₂触媒を得た。

【0042】

比較例7 (Pt/Rh/SiO₂ (原子状担持))

比較例3において、担体をシリカ10gに替えた以外は比較例3と同様にしてPt/Rh/SiO₂触媒を得た。

【0043】

比較例8 (Pt/SiO₂-Al₂O₃ (原子状担持))

比較例1において、担体をシリカーアルミナ10gに替えた以外は比較例1と同様にしてPt/SiO₂-Al₂O₃触媒を得た。

【0044】

比較例9 (Pt/Rh/SiO₂-Al₂O₃ (原子状担持))

比較例3において、担体をシリカーアルミナ10gに替えた以外は比較例3と同様にしてPt/Rh/SiO₂-Al₂O₃触媒を得た。

【0045】

比較例10 (Pt/ZrO₂ (原子状担持))

比較例1において、担体をジルコニア10gに替えた以外は比較例1と同様にしてPt/ZrO₂触媒を得た。

【0046】

比較例11 (Pt/Rh/ZrO₂ (原子状担持))

比較例3において、担体をジルコニア10gに替えた以外は比較例3と同様にしてPt/Rh/ZrO₂触媒を得た。

【0047】

比較例12 (Pt/TiO₂ (原子状担持))

比較例1において、担体をチタニア10gに替えた以外は比較例1と同様にしてPt/TiO₂触媒を得た。

【0048】

比較例 1 3 (P t / R h / T i O₂ (原子状担持))

比較例 3において、担体をチタニア 10 g に替えた以外は比較例 3 と同様にして P t / R h / T i O₂ 触媒を得た。

【0049】

以上製造した触媒のうち、実施例 1 の触媒について TEM 観察を行った。この観察は、還元処理、乾燥後の触媒表面、及び、その後の焼成処理後の 2 つの場面における触媒の形態を観察した。その結果を図 3 及び図 4 に示す。図 3 は乾燥直後の担体表面の TEM 像であるが、担体表面に粒状の白金粒子（黒色）が点在していることがわかる。この白金粒子の粒子径は 3 nm であった。一方、図 4 は 450 °C で 2 時間焼成した後の触媒表面の TEM 像である。この図 4 によれば、焼成後の触媒表面は粒状の白金粒子は観察できない。しかし、この触媒について、図 4 中の 1 ~ 8 のポイントについて、EDX による定性分析を行ったところ表 1 のような結果が得られた。

【0050】

【表 1】

Point	Pt	Ce	Zr
1	0.16	45.77	54.07
2	1.20	46.98	51.82
3	1.16	44.16	54.70
4	15.15	46.09	38.76
5	0.75	41.71	57.54
6	5.56	39.88	51.55
7	0.09	40.80	59.12
8	2.05	48.88	49.07

ピーム径 : 0.5~1nm

【0051】

この表からわかるように、図 4 からは白金の存在は外観上は認識できなくても、定性分析により白金の存在が随所で検出されている。これらの結果から、本発明に係る触媒では、担体への触媒粒子の担持直後（還元処理直後）においては図 1 (a) のような粒状の形態をとり、その後焼成することで、図 1 (b) のような粒状の白金粒子が薄い平面状へと変化していることが確認できる。尚、この傾向は他の実施例でもみられ、実施例 4 では、乾燥後、粒径 5 nm の白金粒子が観察されたが、焼成後 TEM 像には反映されなかった。

【0052】

次に、各触媒について CO 吸着量を測定した。この CO 吸着量の測定では、CO が表面上に露出する白金 1 原子に 1 分子の CO が吸着することから、そのカウント数から担持させた白金のうち表面に露出しているものの割合を算出することができる。この割合を分散度と称し、分散度 1 で全ての白金が表面に存在していることを示し、この数値が低い程白金が凝集し（クラスター状で）存在していることを示す。この試験は、触媒を前処理として 200 °C で水素還元した後に、TCD 検出器を用い CO パルス法にて測定した。この結果を表 2 に示す。

【0053】

【表2】

	製造条件		分散度
	担体	金属粒子	
実施例 1	CZO	Pt 錯体	0.41
実施例 2		Pt/Pd 錯体	0.45
実施例 3		Pt/Rh 錯体	0.42
実施例 4		Pt 錯体	0.27
実施例 5		Pt 錯体	0.63
比較例 1	CZO	Pt 原子状	1.18
比較例 2		Pt/Pd 原子状	1.09
比較例 3		Pt/Rh 原子状	1.12
比較例 4	Al ₂ O ₃	Pt 原子状	0.82
比較例 5		Pt/Rh 原子状	0.83

【0054】

表2から、比較例1～5の触媒は分散度が1に近く、このことから担持された貴金属は、ほぼ全てが原子状で分散していることが確認された。これに対し、実施例1～5の触媒では分散度が0.27～0.63となっており、貴金属が凝集して担持されていることが確認された。また、実施例1、4、5のように触媒粒子径の異なる触媒では、粒子径の増大と共に分散度は低くなっている。尚、実施例にかかる触媒に關し、この分散度の値から推定される触媒粒子の粒径は、実施例1～3では粒子径2～3nm程度、実施例4は粒子径4～5nm程度、実施例5は1～1.5nm程度である。

【0055】

次に、製造した各触媒について下記条件で熱処理を行い、製造直後(450°C×2時間の焼成処理をしたもの)及び熱処理後の触媒についてX線回折分析を行いシェラー法により結晶子径を算出した。表2にその結果を示す。

【0056】

熱処理条件

- ・800°C×5時間
- ・1000°C×5時間

大気中で上記の温度、時間にて加熱

【0057】

【表3】

	製造条件		結晶子径 (nm)		
	担体	金属粒子	製造直後	800°C × 5hr	1000°C × 5hr
実施例 1	CZO	Pt 錯体	-	-	-
実施例 2		Pt/Pd 錯体	-	-	-
実施例 3		Pt/Rh 錯体	-	-	-
実施例 4		Pt 錯体	-	-	-
実施例 5		Pt 錯体	-	-	-
比較例 1	CZO	Pt 原子状	-	-	-
比較例 2		Pt/Pd 原子状	-	-	-
比較例 3		Pt/Rh 原子状	-	-	-
比較例 4	Al ₂ O ₃	Pt 原子状	-	21	28
比較例 5		Pt/Rh 原子状		17	26
比較例 6	SiO ₂	Pt 原子状		29	33
比較例 7		Pt/Rh 原子状		25	30
比較例 8	SiO ₂ — Al ₂ O ₃	Pt 原子状		22	27
比較例 9		Pt/Rh 原子状		18	25
比較例 10	ZrO ₂	Pt 原子状		29	35
比較例 11		Pt/Rh 原子状		27	33
比較例 12	TiO ₂	Pt 原子状		18	27
比較例 13		Pt/Rh 原子状	-	16	25

- : Pt に由来するピークが観察されない、若しくは
小さすぎて結晶子径の算出不能

【0058】

表3から、比較例4～13においては、800°C以上の熱処理により焼成温度の上昇とともに触媒粒子の結晶子径が大きく成長し粗大化することが示唆された。一方、実施例1のPt/CZOにおいてはPt、PtOに由来するピークが殆ど観察されなかった。尚、比較例1～3については、熱処理による触媒粒子の成長はみられなかつたが、これはCZO

Oと白金との相互作用が強いため熱処理を受けても白金粒子の移動が生じ難く原子状を維持しているためと考えられる。

【0059】

以上の予備的検討後、各触媒について条件を種々変更して反応活性試験を行い。その特性を評価した。

【0060】

反応活性試験1

各触媒についてプロピレン分解反応試験を行い、50%転化温度を求めた。反応試験は固定床流通反応装置を用い、以下の条件にて行った。そして、その結果を表4に示す。

【0061】

反応試験条件

- ・プロピレン濃度：640 ppm
- ・酸素濃度：2.56%（窒素バランス）
- ・触媒量(W/F)：0.5 g-cat·min/L
- ・試験温度：製造直後、800°C×5時間、1000°C×5時間

【0062】

【表4】

	製造条件		50%転化温度		
	担体	金属粒子	製造直後	800°C×5hr	1000°C×5hr
実施例1	CZO	Pt 錯体	148	212	218
実施例2		Pt/Pd 錯体	134	173	169
実施例3		Pt/Rh 錯体	141	182	184
比較例1	CZO	Pt 原子状	254	328	302
比較例2		Pt/Pd 原子状	256	302	289
比較例3		Pt/Rh 原子状	248	318	298
比較例4	Al ₂ O ₃	Pt 原子状	192	254	263
比較例5		Pt/Rh 原子状	178	238	248

【0063】

表4から、実施例1～3の触媒粒子をクラスター状でCZOに担持した触媒は、製造直後の段階から転化温度が低く触媒活性に優れている。また、高温加熱した場合、比較例4, 5の触媒は熱処理温度の上昇と共に活性が低下している。これは、熱処理により触媒粒子の粗大化が生じたためである。実施例1～3に係る触媒は、活性の低下はみられるが、温度上昇による活性の低下は低く、活性を維持している。また、比較例1～3のCZO原子状担持触媒はアルミナ担持触媒よりも活性が低いが、これは触媒製造時の焼成時において、アルミナ担持では原子状の触媒粒子が凝集して触媒粒子を形成しているのに対し、CZO担持では原子状の触媒粒子の移動が生じず、原子状のままのため活性が劣るためと考えられる。尚、同じ形態の触媒でも白金／パラジウム、白金／ロジウムの2元系の複合ク

ラスターの方が活性に優れることも確認できる。但し、原子状担持の場合は、白金／パラジウム（比較例2）、白金／ロジウム（比較例3）の触媒活性は、白金単独（比較例1）のそれと殆どかわらない。これは熱処理によっても粒子移動の移動がおこらず、活性の高い合金種が形成されないためである。この試験において、実施例1～3の800℃での加熱試験後の触媒は、図1の(c)の形態に該当するものと考えられる。

【0064】

図5は、実施例1の800℃で5時間熱処理した後の触媒表面のTEM像である。図5からわかるように、実施例1を800℃で熱処理した場合、担体表面の触媒粒子（白金）の存在はTEM像では確認できない。そこで、図4の場合と同様に、EDXによる定性分析分析したところ以下のようない結果が得られた。

【0065】

【表5】

Point	Pt	Ce	Zr
1	2.21	36.85	60.94
2	-	40.35	59.46
3	4.72	39.72	55.56
4	3.26	50.07	46.67
5	0.49	43.35	56.16

ビーム径：0.5～1nm

【0066】

この結果からわかるように、800℃で加熱した後の触媒においても白金の存在は確認されており、TEM観察の限界を超える薄い触媒粒子が担持されていることがわかる。一方、図6は、比較例1の800℃で5時間熱処理した後の触媒表面のTEM像であるが、この原子状白金をアルミナへ担持した触媒では800℃の加熱により触媒粒子が凝集し粗大化していることがわかる。

【0067】

反応活性試験2

次に、熱処理時間を長時間とした場合の触媒活性の維持の有無について検討した。ここでの熱処理条件は、製造直後（450℃×2時間の焼成後）を経過時間0時間として下記のように設定した。反応試験の条件は、上記と同様とした。その結果を表6に示す。

【0068】

熱処理条件

- ・800℃×5時間
- ・800℃×50時間
- ・800℃×200時間

大気中で上記の温度、時間にて加熱

【0069】

【表6】

	製造条件		50%転化温度			
	担体	金属粒子	製造直後	800°C × 5hr	800°C × 50hr	800°C × 200hr
実施例1	CZO	Pt 錯体	148	212	213	210
実施例2		Pt/Pd 錯体	134	173	171	169
実施例3		Pt/Rh 錯体	141	182	187	187
比較例1	CZO	Pt 原子状	254	328	328	332
比較例2		Pt/Pd 原子状	256	302	299	295
比較例3		Pt/Rh 原子状	248	318	321	328
比較例4	Al ₂ O ₃	Pt 原子状	192	254	270	278
比較例5		Pt/Rh 原子状	178	238	242	245

【0070】

表6から、比較例4、5に係る触媒は熱処理時間の増大と共に活性が低下する傾向にあり、比較例1～3に係る触媒も活性が低い。その理由は反応活性試験2の場合と同様、触媒粒子の移動、粗大化の有無による。これに対し、実施例1～3に係る触媒は200時間の長時間での加熱に際しても高活性を維持している。

【0071】

反応活性試験3

ここでは、ガソリンエンジン用触媒でみられるリーンガス／リッチガスの繰り返し環境下における触媒の活性の変化を検討するための反応活性試験を行なった。この試験では、製造直後の触媒及び下記熱処理を行なった触媒について、下記のリーンガス／リッチガスを処理対象ガスとして固定床流通装置にて分解試験を行なった。その結果を表7に示す。

【0072】

熱処理雰囲気

- ・リッチガス組成：CO₂ (10%) + CO (1.6%) + C₃H₆ (900 ppm) + O₂ (0.505%)
- ・リーンガス組成：CO₂ (10%) + CO (0.4%) + C₃H₆ (900 ppm) + O₂ (1.305%)
- ・リーン／リッチ変換周期 = 1 min / 1 min

熱処理時間

- ・800°C × 5時間
- ・1000°C × 5時間
- ・触媒量 (W/F) : 10 g-cat · min / L

【0073】

反応試験条件

- ・プロピレン濃度：640 ppm
- ・酸素濃度：2.56% (窒素バランス)
- ・触媒量 (W/F) : 0.5 g-cat · min / L

【0074】

【表7】

	製造条件		C_3H_6 50%転化温度(°C)				
	担体	金属粒子	製造直後	800°C × 5hr		1000°C × 5hr	
				空気中	リッチ/リーン	空気中	リッチ/リーン
実施例1	CZO	Pt 錯体	148	212	152	218	163
実施例2		Pt/Pd 錯体	134	173	128	169	135
実施例3		Pt/Rh 錯体	141	182	143	184	148
比較例1	CZO	Pt 原子状	254	328	204	302	231
比較例2		Pt/Pd 原子状	256	302	181	289	201
比較例3		Pt/Rh 原子状	248	318	193	298	211

【0075】

表7は、この試験の結果を示す。表7から、リーン／リッチガス流通下において熱処理された触媒は、いずれも空气中で熱処理されたものよりも高い反応活性を示したが、熱処理雰囲気による活性の違いは、CZO担体を用いた触媒で特に顕著となっている。そして、本実施例に係る触媒は、触媒活性にも特に優れている。本実施例で観察された高い触媒活性は、リーン雰囲気下で低下した触媒活性がリッチ雰囲気下で復元するという作用、及び、リッチ雰囲気下において起こるさらなる高活性化の作用、の両方に起因するものであると予測される。

【0076】

尚、比較例1の触媒でも同様な効果は観察されるが、Ptが原子状で存在するため、リーン雰囲気下における活性の低下があまりにも大きく、実施例1と同様な効果が得られなかつたといえる。言い換えれば、セリウムを含む多孔質酸化物担体に原子状で担持されたPtは、雰囲気を変化させても加熱によりその粒子径を理想的な大きさである貴金属原子数10～50000個集まった状態にするのは極めて困難であり、最初から貴金属原子数が10～50000個集まった状態の貴金属粒子を合成し、その後セリウムを含む多孔質酸化物上に担持することが重要であるかがわかる。

【0077】

また、この試験結果から、実施例に係る触媒はガソリンエンジン用触媒、いわゆる三元触媒として有効に機能することが確認された。即ち、ガソリンエンジンでは、理論空燃比近傍を中心として、わずかにリーン雰囲気（空燃比1.5）と、リッチ雰囲気とを（空燃比1.3）ミリ秒単位で繰り返す機構となっている。従って、実施例に係る触媒をガソリンエンジンに適用することで触媒活性の低下と復元とを繰り返すこととなる（図1（b）の形態と（d）の形態とが繰り返し発現することとなる。）。

【0078】

反応活性試験4

ここでは、酸化雰囲気／還元雰囲気を交互に繰返しつつ熱処理を行い、雰囲気切り替えたときの触媒活性を評価し、その変化を検討した。この試験の工程は下記のとおりである。

【0079】

(1) 空気中800°C×5時間熱処理後、反応試験

(2) 1% - H₂ / N₂ 中にて800°C×30分熱処理（1回目還元）

- (3) 空気中450°C×2時間焼成後、反応試験
(4) 1% - H₂/N₂中にて800°C×30分熱処理（2回目還元）
(5) 空気中450°C×2時間焼成後、反応試験
(6) 空気中800°C×5時間熱処理後、反応試験
(7) 1% - H₂/N₂中にて800°C×30分熱処理（3回目還元）
(8) 空気中450°C×2時間焼成後、反応試験
(9) 空気中800°C×5時間熱処理後、反応試験

【0080】

反応試験条件

- ・プロピレン濃度：640 ppm
- ・酸素濃度：2.56%（窒素バランス）
- ・触媒量(W/F)：0.5 g-cat·min/L

【0081】

【表8】

実施例	製造条件		C ₃ H ₆ 50%転化温度(°C)						
			還元処理前		1回目 還元 (2)	2回目還元 (4)		3回目還元 (5)	
	担体	金属粒子	製造直 後	800°C (1)	焼成後 (3)	焼成後 (5)	800°C (6)	焼成後 (8)	800°C (9)
実施例 1	CZO	Pt 錯体	148	212	153	154	213	151	210
実施例 2		Pt/Pd 錯体	134	173	141	139	170	138	168
実施例 3		Pt/Rh 錯体	141	182	145	147	181	147	183
比較例 1	CZO	Pt 原子状	254	328	178	178	328	186	330
比較例 2		Pt/Rh 原子状	262	302	179	176	300	175	297
比較例 3		Pt/Pd 原子状	248	318	182	181	324	188	328

【0082】

表8は、この試験の結果を示す。この表から、実施例に係る触媒は、水素還元処理を行うことによって触媒活性が復元することが確認できる。この挙動を詳細に説明すると、まず、1回目還元処理（上記工程(2)）により触媒は還元され再生された状態となり、還元前の活性（上記工程(1)）よりも高い活性を示す。これは、還元処理によって触媒上のPt及びCZOがフレッシュ触媒と同じ状態に状態変化しているためではないかと推察する。即ち、図1(d)の形態変化が生じたと考えられる。

【0083】

一方、比較例の触媒も実施例と同じ挙動を示し、800°Cの還元処理によって活性が上昇する。しかし、再度空気中800°Cで5時間熱処理したときの活性は実施例より低いものレベルにまで低下している。仮に還元処理による触媒活性の向上が、Ptがわずかに粒成長して実施例と同様に白金クラスターを形成していることによるのであるならば、再度空気中800°Cで5時間熱処理した後の触媒活性は、実施例と同じ触媒活性を示すはずである。この比較例1における挙動に関し、推察されることとしては、(1)原子状で担持されたPtは、高温酸化熱処理によつても担体上を移動することなく、原子状態を保つてゐること、(2)還元後に現れる高い触媒活性は、粒成長以外の別の影響によること、が挙げられる。

【0084】

また、P t / P d 若しくは P t / R h を合金化して担持した実施例 2、実施例 3 では合金化によって P t 単独担持以上の高い活性を示す。これに対し、従来の触媒である比較例 2、比較例 3 では、貴金属が熱処理後も原子状で存在し合金種を形成することなく存在していることから比較例 1 とほぼ同等な結果しか示さない。

【0085】

反応活性試験 5

ここでは、実施例 1 に係る触媒につき、450°C で焼成された触媒と、800°C で加熱された触媒との触媒粒子の状態における相違点を確認した。この試験では、まず、実施例 1 の製造直後の触媒及び実施例 1 の触媒を 800°C で加熱した触媒について CO 吸着量測定による分散度、反応活性（転化温度）を測定し、次に、これを還元処理、焼成処理した際の反応活性を測定することとした。CO 吸着量の測定は上記と同様とした。また、還元処理の際の温度は 200°C、450°C、800°C と 3 種類の温度を設定し、還元処理後の焼成温度は 450°C とした。この試験の結果を表 9 に示す。

【0086】

【表 9】

吸着度	C ₃ H ₆ 50% 転化温度 (°C)			
	還元前	200°C 還元	450°C 還元	800°C 還元
製造直後	0.41	148	147	148
800°C 5h 加熱	0.65	212	209	198

【0087】

表 9 から、まず、吸着度の測定に関し、実施例 1 の触媒を 800°C で加熱すると吸着度の上昇がみられる。この結果は、CO 吸着度の本来の意義からすると、加熱後の触媒の触媒粒子の分散度が上昇していることを示すが、同じ触媒で一度形成した触媒粒子が分裂して分散することは常識的にみてあり得ない。そこで、このような結果が得られた要因を推察するに、吸着度の測定の際には測定前に 200°C で水素還元することが必要となるが、製造直後の触媒はこの水素還元の際に触媒粒子の形態が平面から球形に変化したのに対し、800°C で加熱した触媒は触媒粒子の酸化が進行し図 1 (d) のような複合酸化物を形成し、200°C の還元では球形へ変化しないために高い分散度が得られた、と考えられる。即ち、製造直後の触媒も 800°C 加熱した触媒も今回の吸着度測定の前は同じ分散状態であり、触媒粒子の形態は同じであったものと考えられる。

【0088】

このことは、表 9 の活性試験の結果からも推定される。つまり、製造直後の触媒は、200 ~ 800°C の還元で活性の回復がみられる。一方、800°C 加熱した触媒は 450°C 以下の還元温度では活性回復がみられないが、800°C で還元することで活性の回復が生じる。この結果は、上記考察と符合するものであり、800°C に加熱され活性が低下した触媒であっても還元温度を高温とすることで製造直後と同等の活性を有する触媒へ再生できることを示している。

【0089】

次に、担体の性状による触媒特性の相違について検討した。ここでは、実施例 1 と担体の異なる 2 つの触媒を製造し、それらの触媒の特性を評価した。

【0090】

比較例 1-4：実施例 1 で使用した担体（表面積 6.7 m² / g）を空気中で 1200°C で 5 時間焼成し、表面積を 2.6 m² / g とした。そして、この担体を用いて実施例 1 と同様の方法で Pt / CZO 触媒を得た。

【0091】

比較例15：実施例1で使用した担体（セリウム濃度40mol%）に替えて、セリウム濃度5mol%（表面積58m²/g）のCZOを用いて実施例1と同様の方法でPt/CZO触媒を得た。

【0092】

そして、比較例14、15の触媒について、上記した反応活性試験3及び反応活性試験4を行った。その結果を表10、表11に示す。

【0093】

【表10】

	製造条件		C ₃ H ₆ 50%転化温度(°C)		
	表面積	Ce 濃度	製造直後	800°C × 5hr リーン/リッチ	1000°C × 5hr リーン/リッチ
実施例1	67m ² /g	40mol%	148	152	163
比較例14	2.6m ² /g	40mol%	141	243	256
比較例15	58m ² /g	5mol%	142	198	212

【0094】

【表11】

	製造条件		C ₃ H ₆ 50%転化温度(°C)						
			還元処理前		1回目 還元 (2)	2回目還元 (4)		3回目還元 (5)	
	表面積	Ce 濃度	製造直 後	800°C (1)	焼成後 (3)	焼成後 (5)	800°C (6)	焼成後 (8)	800°C (9)
実施例1	67m ² /g	40mol%	148	212	153	154	213	150	210
比較例14	2.6m ² /g	40mol%	141	253	213	225	259	228	262
比較例15	58m ² /g	5mol%	132	223	178	176	227	181	236

【0095】

これらの結果から、担体の表面積が小さい場合及び担体中のセリウム濃度が低い場合、製造直後の活性は実施例1と略同様であるが、800°C加熱して活性が低下した後の還元による回復挙動がみられない。この要因として、これら比較例の触媒では、担持した触媒金属が図1(b)のような形態をとることができず、800°C加熱により触媒粒子の粗大化が生じているためと考えられる。

【図面の簡単な説明】

【0096】

【図1】本発明に係る触媒の雰囲気による形態変化を説明する図。

【図2】従来の触媒の雰囲気による形態変化を説明する図。

【図3】実施例に係る触媒の乾燥後の触媒表面の状態を観察したTEM

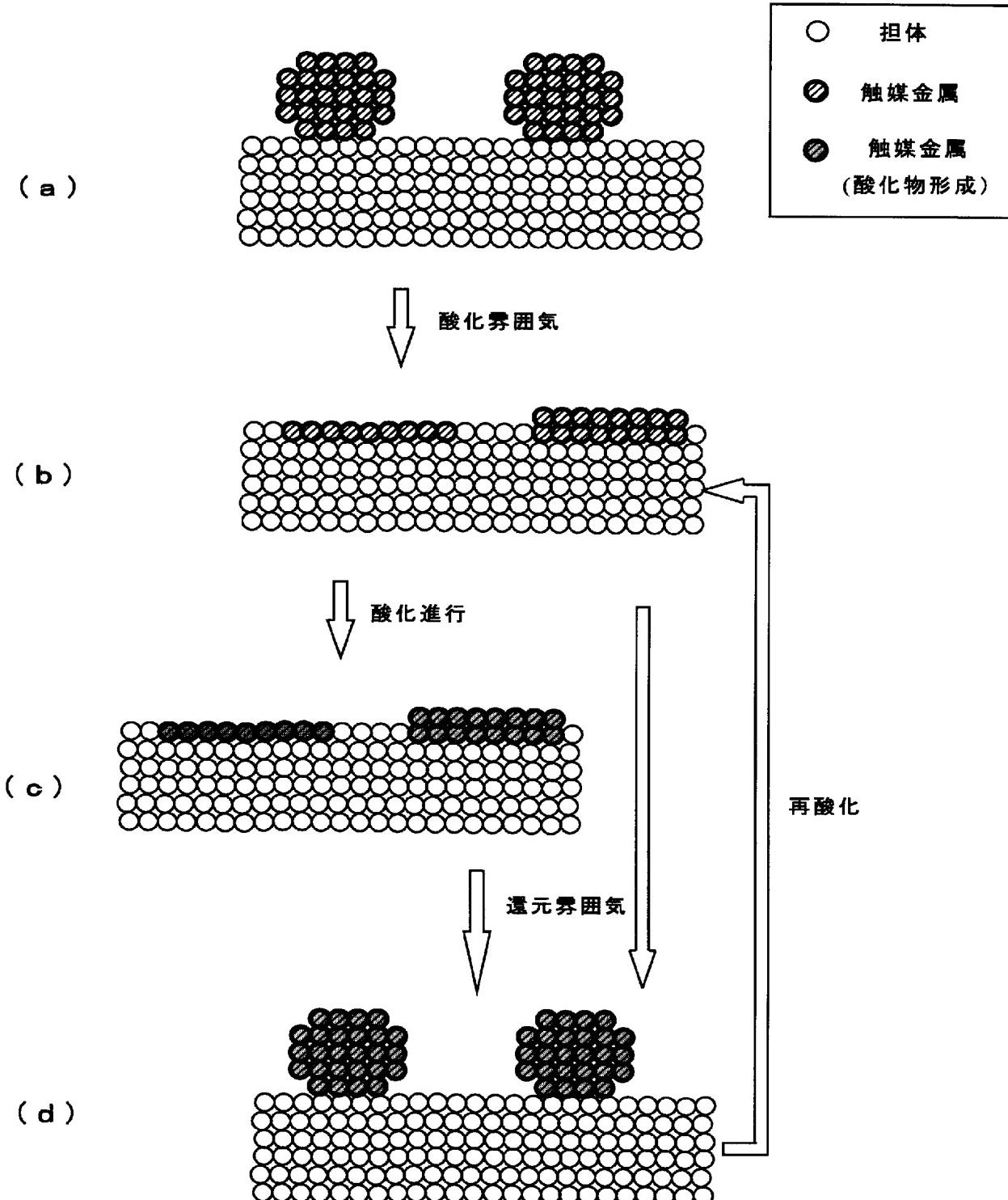
【図4】乾燥後に焼成処理を行った後の触媒表面の状態を観察したTEMの

【図5】実施例1の触媒を800°Cで5時間熱処理した後の触媒表面のTEM像。

【図6】比較例1の触媒を800°Cで5時間熱処理した後の触媒表面のTEM像。

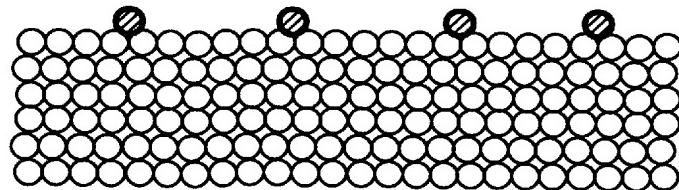
【書類名】 図面

【図 1】

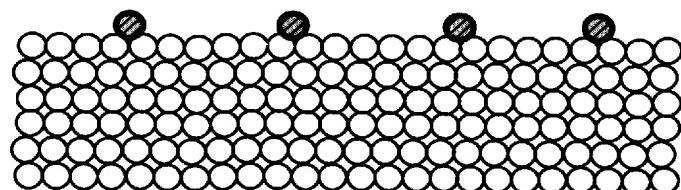


【図 2】

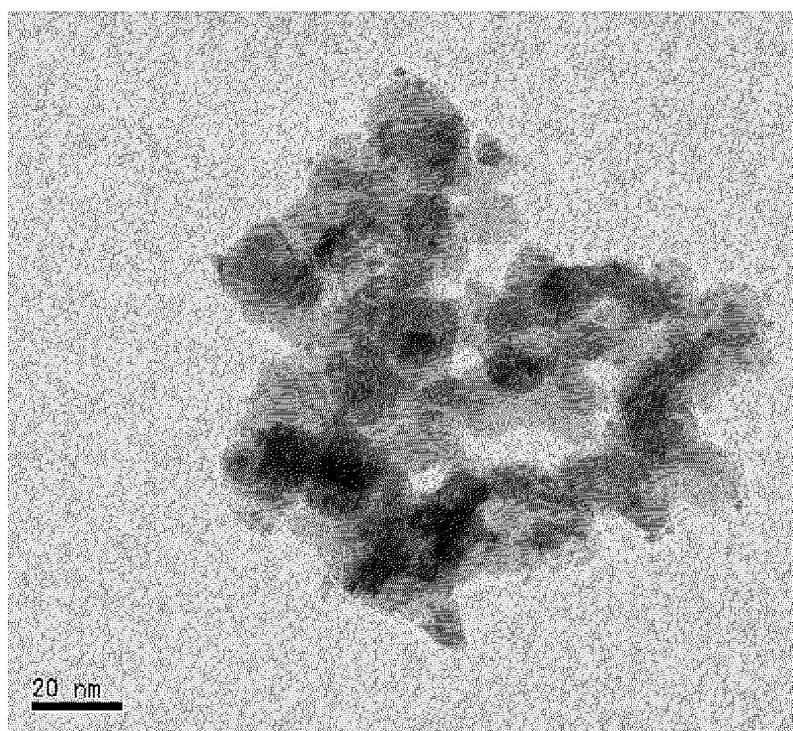
(a)



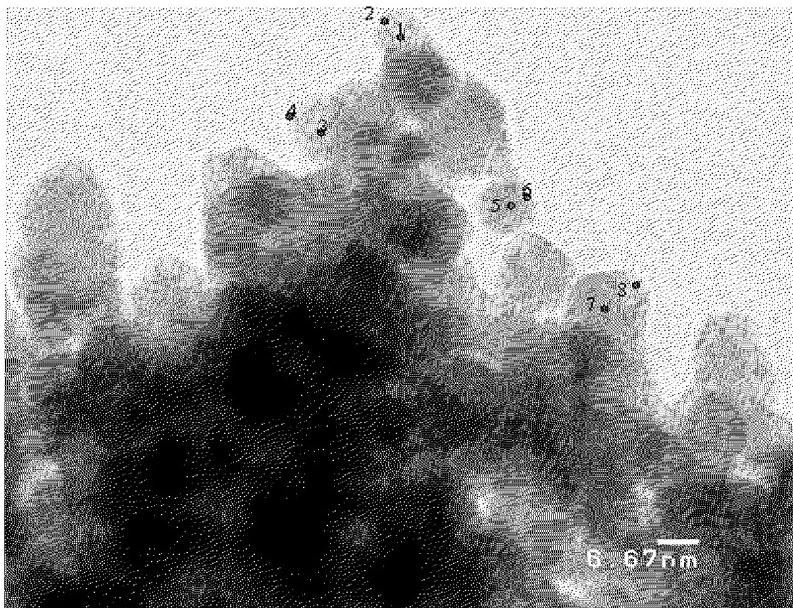
(b)



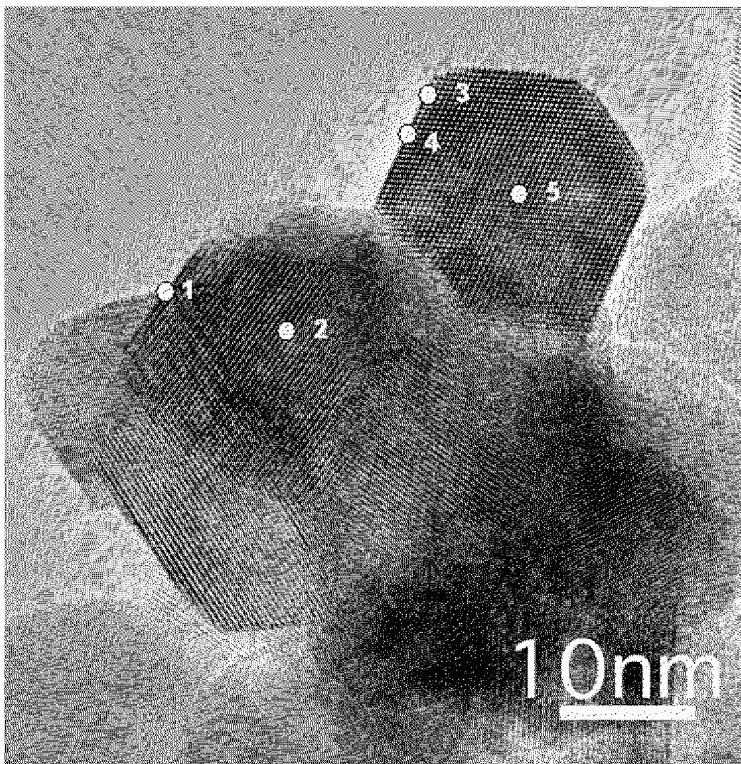
【図 3】



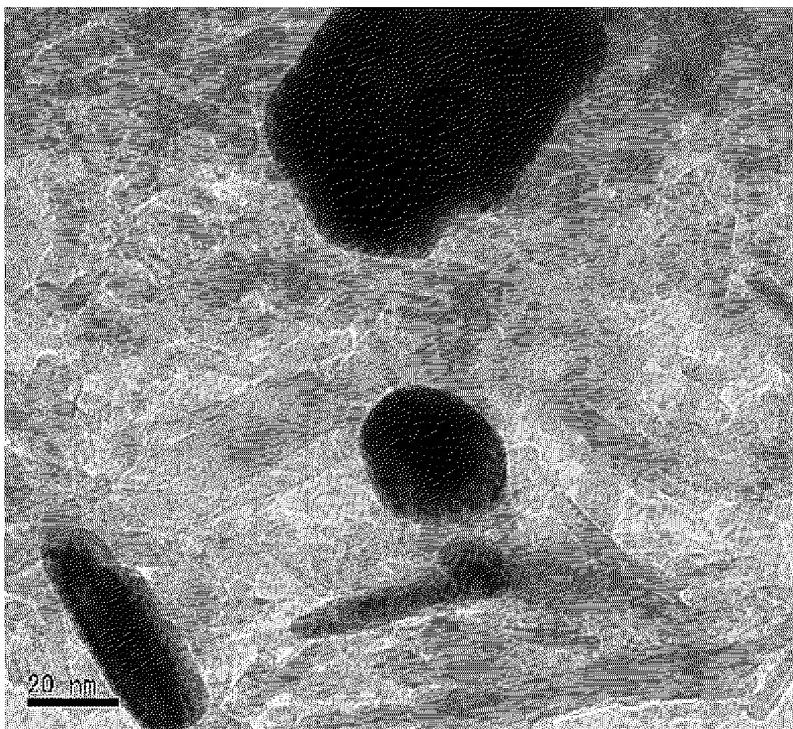
【図 4】



【図 5】



【図 6】



【書類名】要約書

【要約】

【解決課題】 高活性であり、且つ、高温環境下における活性維持に優れた耐久性が良好な触媒を提供すること。

【解決手段】 本発明は、1種又は2種以上の金属酸化物からなる多孔質担体に、1種又は2種以上の触媒金属粒子を担持してなる触媒において、前記多孔質担体は、希土類酸化物を含む酸化物からなり、前記触媒金属粒子は、原子数10～50000の1種又は2種以上の遷移金属又は遷移金属酸化物からなることを特徴とする触媒である。本発明は、特定の担体にクラスター状の触媒粒子を担持したものである。そして、本発明に係る触媒は、その雰囲気により触媒粒子の形態を変化させつつ好適な活性を維持する。

【選択図】 図1

出願人履歴

0 0 0 2 1 7 2 2 8

19900810

新規登録

東京都中央区日本橋茅場町2丁目6番6号
田中貴金属工業株式会社